

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2555/91

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **D21C 9/10**  
D21C 9/153

(22) Anmeldetag: 23.12.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1995

(45) Ausgabetag: 25.10.1995

(56) Entgegenhaltungen:

EP 0397308A2/3 AT 393701B  
CHEM. ABSTRACTS, BD. 105, 1986, SEITE 115, ABSTR. NR.  
80955Q

(73) Patentinhaber:

VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU GESELLSCHAFT  
M.B.H.  
A-4020 LINZ, OBERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUM BLEICHEN CELLULOSEHÄLTIGER MATERIALIEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen cellulosehaltiger Materialien, insbesondere von Zellstoff, mittels Ozon (O<sub>3</sub>), wobei das Ozon in gasförmigem Zustand in eine die zu bleichenden Materialien zwischen 5 und 25 Gew.-% enthaltende Suspension eingebracht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension vor der Einbringung des gasförmigen Ozons mit einer mindestens 30 g Ozon pro m<sup>3</sup> enthaltenden wässrigen Ozonlösung verdünnt wird. Dies erlaubt die Einbringung höherer Ozonmengen in die Suspension, ohne Anwendung eines höheren Druckes, wodurch die Sicherheit von Ozonbleichen erhöht wird.

AT 400 154 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen cellulosehaltiger Materialien, insbesondere von Zellstoff, mittels Ozon ( $O_3$ ), wobei das Ozon in gasförmigem Zustand in eine die zu bleichenden Materialien zwischen 5 und 25 Gew.-% enthaltende Suspension eingebracht wird.

Ozon hat sich als Bleichmittel für Zellstoff bewährt. Bekannt sind Verfahren, nach denen Zellstoff-Suspensionen mit hoher Stoffdichte (über 25 % Trockensubstanz), mit mittlerer Stoffdichte (5 bis 25 % Trockensubstanz) und mit niedriger Stoffdichte (weniger als 5 % Trockensubstanz) mit Ozon behandelt werden.

Gemäß der EP-A - 0 426 652 wird das bei der Behandlung einer Zellstoffsuspension mit Ozongas anfallende saure Abwasserfiltrat wenigstens zum Teil im Kreislauf geführt, um auf diese Weise Säure zu sparen. Das Abwasserfiltrat ist dabei aufgrund geringer Mengen gelösten Ozons schwach ozonhaltig.

Ein weiteres Verfahren der eingangs genannten Art ist aus der US-A - 4,902,381 bekannt. Bei diesem Verfahren wird gasförmiges Ozon mit einem Mischer in die Zellstoff-Suspension eingearbeitet. Mit derartigen Mixern können jedoch nur bis zu  $0,6 \text{ Nm}^3$  ozonhaltiges Gas pro Tonne Suspension in die Suspension eingearbeitet werden, wodurch die Ozonmenge, welche pro Tonne Zellstoff dosiert werden kann, nach oben beschränkt ist. Es besteht zwar die Möglichkeit, durch Anwendung eines hohen Druckes die einzubringende Ozonmenge zu steigern, dies führt jedoch zu Sicherheitsproblemen, da Ozon bei hohen Drücken leicht zerfällt.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, diese Schwierigkeit zu überwinden und ein Verfahren zur Bleichung cellulosehaltiger Materialien zur Verfügung zu stellen, welches bei mittlerer Stoffdichte durchgeführt wird und welches gestattet, ohne weitere, über den zur Einmischung erforderlichen Druck hinausgehende Druckerhöhung größere Mengen Ozon in die Suspension einzubringen.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs erwähnten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Suspension vor der Einbringung des gasförmigen Ozons mit einer wässrigen Ozonlösung verdünnt wird. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit z.B. eine Zellstoff-Suspension mit einer Stoffdichte von 12 % vor der Einbringung von gasförmigem Ozon mit Starkwasser auf eine Stoffdichte von 8 % verdünnt, mit herkömmlichen Mixern gasförmiges Ozon eingebracht (4 kg Ozon pro Tonne Stoff Suspension), wodurch es möglich ist, ohne Anwendung einer weiteren Druckerhöhung etwa 65 % mehr Ozon (pro Tonne Zellstoff) zu dosieren, als dies ohne Verdünnung mit Starkwasser möglich wäre.

Die wässrige Ozonlösung enthält dabei mindestens 30, insbesondere mindestens 150 g Ozon pro  $\text{m}^3$ . Derartige Ozonlösungen werden als "Starkwasser" bezeichnet und können gemäß dem in der EP-A - 0 434 662 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß der Ozongehalt des einzubringenden Gases größer als  $120 \text{ g Ozon/Nm}^3$  ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im beiliegenden Verfahrensschema näher erläutert.

Durch die Leitung 1 wird Sauerstoff  $O_2$  in den Ozongenerator 2 zugeführt, wo ein ozonhaltiges Gas mit einem  $O_3$ -Gehalt von 20 bis  $100 \text{ g Ozon/Nm}^3$  gebildet wird. Dieses wird mittels einer Wasserringpumpe 3 über die Leitung 4 in die mit Wasser beaufschlagte Absorptionskolonne 5 gefördert und dort in Wasser zu "Starkwasser" gelöst. Der nicht gelöste Sauerstoff wird über die Leitung 6 zum Trockner 7 geführt und kann anschließend wieder über die Leitung 8 zur  $O_3$ -Produktion verwendet werden, da er nur mit reinem Wasser in Berührung gekommen ist und daher nicht verunreinigt ist.

Das in der Absorptionskolonne 5 gebildete Starkwasser wird über die Leitung 9 aus der Absorptionskolonne abgezogen und kann sowohl direkt zur Verdünnung der Zellstoffsuspension via die Leitung 10 dem Mischer 17 zugeführt werden als auch im Entspanner 11 zur Bildung von hochkonzentriertem ozonhaltigem Gas verwendet werden. Die zum Entspannen nötige Luft gelangt durch die Leitung 12 in den Entspanner. Ozonhaltiges Rückwasser aus dem Entspannungsgefäß 11 wird durch die Rückleitung 14, die eine Pumpeinrichtung 13 beinhaltet, der Absorptionskolonne 5 wieder zugeführt.

Das hochkonzentrierte ozonhaltige Gas weist eine  $O_3$ -Konzentration von 100 bis  $180 \text{ g/Nm}^3$  auf und wird durch die Leitung 15, die einen Verdichter 16 enthält, zum Mischer transportiert. Der Verdichter erzeugt den Druck, der für die Einbringung der für den Bleichprozeß erforderlichen Menge  $O_3$ -haltigen Gases notwendig ist.

Im Mischer 17 wird zunächst die durch die Leitung 18 eingebrachte Zellstoffsuspension mit Starkwasser aus der Leitung 10 vermischt und dann die notwendige Gasmenge (eventuell unter Druck) eingebracht. Der Mischer ist in der Lage,  $0,6 \text{ Nm}^3 \text{ Gas/t Suspension}$  einzumischen.

Die gesamte Suspension, also Zellstoffsuspension und Ozon, wird über die Leitung 19 in den Bleichturm 20 geführt, wo die eigentliche Bleichreaktion stattfindet. Via die Leitung 21 kommt die Suspension in eine Druckregelungszone 22, wo eine Entgasung stattfindet, bei der ozonfreies bzw. -armes Gas als Abgas freigesetzt wird (24). Die gebleichte Zellstoffsuspension wird durch die Leitung 23 abgezogen.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung noch näher erläutert.

## Beispiel 1:

## Ozonvorbehandlung zur Aktivierung für eine Peroxidbleiche

5 Der Ozoneinsatz soll 2 kg O<sub>3</sub>/t Zellstoff betragen. Eine Tonne Zellstoff wird in Wasser suspendiert, so daß die resultierende Suspension eine Stoffdichte von 12 % aufweist und damit ein Gewicht von 8,33 t hat. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird nun zunächst die Suspension von 12 % auf 8 % Stoffdichte verdünnt, indem 4,17 t Starkwasser, das eine O<sub>3</sub>-Konzentration von 180 g/Nm<sup>3</sup> aufweist, zugemischt werden. Somit ist bereits eine Ozonmenge von 750 g/t Zellstoff in der Suspension vorhanden.

10 Bei einem Solleintrag von 2000 g O<sub>3</sub>/t Zellstoff müssen also noch 1250 g Ozon in Gasform in das System eingebracht werden. Bei einer Ozonkonzentration im Gas von 170 g/Nm<sup>3</sup> entspricht dies einem Volumen von 7,35 Nm<sup>3</sup> ( $1250 \text{ g} : 170 \text{ g/Nm}^3 = 7,35 \text{ Nm}^3$ ). Die Einmischung des Ozon erfolgt mit einem Mischer, der 0,6 Nm<sup>3</sup> Gas/t Suspension einmischen kann. Bei einer Suspensionsmenge von 12,5 t kann man daher 7,5 Nm<sup>3</sup> Gas einbringen, und somit braucht das O<sub>3</sub>-hältige Gas vor seiner Einbringung aus  
15 Gründen der Volumsverkleinerung nicht unter Druck gesetzt werden.

Ohne Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens würde man mit einer Suspensionsmenge von 8,33 t (Stoffdichte = 12 %) arbeiten, der man nur 5 Nm<sup>3</sup> ( $8,33 \text{ t} \times 0,6 \text{ Nm}^3/\text{t} = 5 \text{ Nm}^3$ ) beimischen kann. Da aber insgesamt 11,76 Nm<sup>3</sup> Gas ( $2000 \text{ g O}_3 : 170 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3 = 11,76 \text{ Nm}^3$ ) beizumischen sind, muß in diesem Fall mit einem Druck von 2,35 bar gearbeitet werden, um das Gasvolumen auf 5 m<sup>3</sup> zu verkleinern.

20 Nach herkömmlichen Verfahren arbeitet man mit einer O<sub>3</sub>-Konzentration von 90 g/Nm<sup>3</sup>. Das für eine Suspensionsmenge von 8,33 t erforderliche Volumen an O<sub>3</sub>-haltigem Gas beträgt bei einem benötigten Zusatz von 2 kg O<sub>3</sub>/t Zellstoff 22,2 Nm<sup>3</sup> ( $2000 \text{ g O}_3 : 90 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3 = 22,2 \text{ Nm}^3$ ). Ohne Druckerhöhung können 5 Nm<sup>3</sup> Gas eingemischt werden, daher muß zur Volumsverkleinerung von 22,2 Nm<sup>3</sup> auf 5 m<sup>3</sup> ein Druck von 4,44 bar angewendet werden.

25

## Beispiel 2:

Bei einer Bleichstufe sollen 5000 g Ozon/t Zellstoff zum Einsatz kommen. Die übrigen Bedingungen sind wie in Beispiel 1. Für die Vorverdünnung von 12 % auf 8 % Stoffdichte werden 4,17 t Starkwasser  
30 verwendet, die 750 g Ozon enthalten. In Gasform müssen also noch 4250 g Ozon ( $5000 \text{ g} - 750 \text{ g} = 4250 \text{ g}$ ) eingemischt werden. Die Zellstoffsuspensionsmenge beträgt bei 8 % Stoffdichte 12,5 t. Es können daher ohne Druckerhöhung für die Volumsverkleinerung der Gasmenge 7,5 Nm<sup>3</sup> Gas ( $12,5 \text{ t} \times 0,6 \text{ Nm}^3/\text{t} = 7,5 \text{ Nm}^3$ ) eingebracht werden. Das gesamte einzubringende Gasvolumen beträgt aber 25,0 Nm<sup>3</sup> ( $4250 \text{ g O}_3 : 170 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3 = 25 \text{ Nm}^3$ ), es muß also ein Druck von 3,33 bar angewendet werden.

35 Arbeitet man ohne Vorverdünnung mit Starkwasser, dann entspricht 1 t Zellstoff bei 12 % Stoffdichte einer Suspensionsmenge von 8,33 t. Da man pro Tonne Suspension 0,6 Nm<sup>3</sup> Gas einmischen kann, entspricht dies einem Volumen von 5 Nm<sup>3</sup>. Das gesamte einzumischende Gasvolumen beträgt 29,4 Nm<sup>3</sup> ( $5000 \text{ g O}_3 : 170 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3 = 29,4 \text{ Nm}^3$ ). Zur Verkleinerung des Gasvolumens muß der Druck daher auf 5,88 bar erhöht werden.

40 Arbeitet man nach den herkömmlichen Verfahren, also ohne Ozonanreicherung und ohne Vorverdünnung, dann beträgt bei 12 % Stoffdichte, also einem Gewicht von 8,33 t, das einzubringende Gasvolumen bei einer Ozonkonzentration von 90 g/Nm<sup>3</sup> 55,6 Nm<sup>3</sup> ( $5000 \text{ g O}_3 : 90 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3 = 55,6 \text{ Nm}^3$ ). Ohne Druckerhöhung können aber nur 5 Nm<sup>3</sup> eingemischt werden. Zur Volumsverkleinerung des ozonhaltigen Gases muß daher ein Druck von 11,1 bar angewendet werden.

45

## Beispiel 3:

Der Ozonzusatz beträgt 7 kg/t Zellstoff. Die Bedingungen sind wie in Beispiel 1.

50 Wieder werden 8,33 t einer 12 % Suspension mit 4,17 t Starkwasser auf eine Stoffdichte von 8 % verdünnt. Die erforderliche Zusatzmenge von O<sub>3</sub> beträgt 6250 g, das entspricht bei einer Konzentration von 170 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> einem Gasvolumen von 36,76 Nm<sup>3</sup>. Um das Höchstvolumen von 7,5 m<sup>3</sup>, das vom Mischer bewältigt werden kann, zu erreichen, muß daher ein Druck von 4,9 bar angewendet werden.

Arbeitet man ohne Vorverdünnung, dann beträgt das zusetzbare Gasvolumen 5 m<sup>3</sup>. Zuzusetzen sind jedoch 41,18 Nm<sup>3</sup> ( $7000 \text{ g O}_3 : 170 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3 = 41,18 \text{ Nm}^3$ ), die daher zur Volumsverkleinerung auf 5 m<sup>3</sup>  
55 auf einem Druck von 8,24 bar gebracht werden müssen.

Arbeitet man mit einer herkömmlichen Ozonkonzentration - also ohne Anreicherung -, dann erhöht sich das beizumischende Gasvolumen auf 77,78 Nm<sup>3</sup> ( $7000 \text{ g O}_3 : 90 \text{ g O}_3/\text{Nm}^3 = 77,78 \text{ Nm}^3$ ). Um das Volumen auf 5 m<sup>3</sup> zu verkleinern, muß in diesem Fall ein Druck von 15,6 bar angewendet werden.

Erfindungsgemäßes Verfahren (1):

12,5 t 8 % Zellstoffsuspension (aus 8,33 t 12 % Suspension + 4,17 t Starkwasser mit 180 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>);  
 durch Mischer einbringbare Gasmenge: 7,5 Nm<sup>3</sup>/12,5 t Suspension; Gaskonzentration: 170 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>

5

Stand der Technik (2):

8,33 t 12 % Zellstoffsuspension; durch Mischer einbringbare Gasmenge: 5 Nm<sup>3</sup>/8,33 t Suspension;  
 Gaskonzentration: 170 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>

10

Stand der Technik (3) (ohne O<sub>3</sub>-Anreicherung):

8,33 t 12 % Zellstoffsuspension; durch Mischer einbringbare Gasmenge: 5 Nm<sup>3</sup>/8,33 t Suspension;  
 Gaskonzentration: 90 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>

15

Tabelle

Erforderliche Drücke für die Volumsverminderung des ozonhaltigen Gases (bar)			
	(1)	(2)	(3)
2 kg O <sub>3</sub> /t Zellstoff	0	2,35	4,44
5 kg O <sub>3</sub> /t Zellstoff	3,33	5,88	11,10
7 kg O <sub>3</sub> /t Zellstoff	4,90	8,24	15,60

20

25

Aus der Zusammenstellung ist deutlich zu ersehen, wie weit der erforderliche Druck speziell bei den höheren Ozondosismengen erniedrigt werden kann.

30

Aus diesen Beispielen kann man entnehmen, daß es bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist, Ozon mit einem weitaus geringeren Druck der Zellstoffsuspension beizumischen, als dies sonst der Fall ist. In den Beispielen wurde nur der Druck berücksichtigt, der für die Volumsverkleinerung des ozonhaltigen Gases erforderlich ist. Selbstverständlich muß für die Einmischung immer ein Überdruck vorhanden sein, da ja die Druckverluste im Mischer und in der Bleicheinrichtung überwunden werden müssen. Dieser Druck ist aber wesentlich geringer (< 1 b) als der Druck, den man sonst für die Volumsverminderung anwenden muß. Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, daß speziell bei höheren erforderlichen Drücken (> 10 b) die Kompression von Ozon problematisch ist, da es sehr leicht, z.B. durch eine Erwärmung bei der Kompression zu einem explosionsartigen Ozonzerfall kommen kann.

35

**Patentansprüche**

40

1. Verfahren zum Bleichen von cellulosehaltigen Materialien, insbesondere von Zellstoff, mittels Ozon (O<sub>3</sub>), wobei das Ozon in gasförmigem Zustand in eine die zu bleichenden Materialien zwischen 5 und 25 Gew.-% enthaltende Suspension eingebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Suspension mit einer wässrigen Ozonlösung, die mindestens 30 g Ozon pro m<sup>3</sup> enthält, verdünnt wird und anschließend das ozonhaltige Gas eingebracht wird.

45

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Starkwasser eingesetzt wird, welches mindestens 150 g Ozon pro m<sup>3</sup> enthält.

50

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ozongehalt des Gases größer als 120 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup> ist.

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

55

